

1/1 WPAT

Title

Ethylene prodn. from carbon monoxide and hydrogen - by catalytic reaction of the feed stream and pyrolysis of the gaseous

(C) Thomson Derwent

Patent Data

Patent Family NL7712952 A 19790528 DW1979-24 *

Priority n° 1977NL-0012952 19771124

Covered countries /

Publications count /

Abstract

Basic Abstract

NL7712952 A In the prodn. of ethylene, CO and H₂ are first reacted catalytically such that >75 mol.% of the H₂ originally present is converted. At least the gaseous part of the reaction prod. is then pyrolysed at <6 bar to give a prod. contg. ethylene.

The mixt. of CO + H₂ used is prep'd. e.g. by high temp. steam gassification of coal. The mixt. of CO + H₂ is reacted catalytically using a catalyst contg. Co or Fe, made by impregnation. The reaction is carried out e.g. at 200-350 degrees C and 10-70 bar using a space rate of 500-5000, pref. 500-2500 NI gas/l. catalyst/hr. The gaseous part and opt. (part of) the liq. reaction prods. from the reaction are then used as feed to the pyrolysis reactor. The pyrolysis is carried out e.g. at 600-900 degrees C and 0.1-5 bar, using a residence time of <5 secs. The liq. part of the reaction prods. from the first part of the reaction may also be subjected to aromatising condition; in contact with crystalline alumino-silicate zeolite type ZSM-5 or a crystalline iron silicate to produce benzene. The heavy liq. fraction from the first stage of the process may also be used as feed to a thermal cracking unit in the prodn. of unbranched olefins.

Process gives high yields of ethylene which is a useful raw material e.g. for the prodn. of polyethylene. The process allows ethylene to be made using the steam gassification of coal as the source of feed stream.

Patentee, Inventor

Patent assignee (SHELL) SHELL INT' RES MIJ BV

IPC

B01J-023/74 B01J-035/10 C07C-001/06 C07C-011/04 C10G-009/46 C10G-035/06

Accession Codes

Number 1979-45190B [24]

Codes

Manual Codes CPI: A01-D13 E10-J02C3 N02-A N02-D

Derwent Classes A41 E17

Updates Codes

Basic update code 1979-24

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Octrooiraad



[10] A **Terinzagelegging** [11] **7712952**

Nederland

[19] NL

[54] **Werkwijze voor de bereiding van etheen.**

[51] Int.Cl².: C07C11/04, B01J23/74, B01J35/10, C07C1/06, C10G9/46, C10G35/06.

[71] **Aanvrager: Shell Internationale Research Maatschappij B.V. te 's-Gravenhage.**

[74] **Gem.: Drs. A. Keuzenkamp c.s.
Postbus 302
2501 CH 's-Gravenhage.**

[21] **Aanvraag Nr. 7712952.**

[22] **Ingediend 24 november 1977.**

[32] --

[33] --

[31] --

[23] --

[61] --

[62] --

[43] **Ter inzage gelegd 28 mei 1979.**

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Aanvrager: Shell Internationale Research Maatschappij B.V.
Carel van Bylandtlaan 30, 's-Gravenhage

Korte aanduiding: Werkwijze voor de bereiding van etheen

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van etheen uit een mengsel dat koolwaterstoffen bevat.

5 Etheen vormt een waardevolle grondstof voor de chemische industrie o.a. ter bereiding van polyetheen. Etheen wordt op commerciële schaal bereid door pyrolyse van lichte aardoliefracties zoals nafta en kerosine in tegenwoordigheid van stoom als verdunningsmiddel. Met het oog op de schaarser wordende aardoliereserves bestaat er grote belangstelling
10. voor werkwijzen welke de mogelijkheid bieden om op economisch verantwoorde wijze niet op aardolie gebaseerde koolstofhoudende materialen zoals steenkool om te zetten tot etheen.

Het is bekend dat koolstofhoudende materialen zoals steenkool op betrekkelijk eenvoudige wijze kunnen worden
15 omgezet tot mengsels van koolmonoxyde en waterstof door stoomvergassing bij hoge temperatuur. Het is verder bekend dat mengsels van koolmonoxyde en waterstof met goede opbrengst kunnen worden omgezet tot mengsels welke koolwaterstoffen bevatten door de gasmengsels in contact te brengen met
20 geschikte katalysatoren.

Door Aanvraagster is een onderzoek uitgevoerd ten einde na te gaan in hoeverre van de bovengenoemde uit koolmonoxyde en waterstof bereide koolwaterstoffen bevattende mengsels, gebruik kan worden gemaakt bij de bereiding van etheen door
25 pyrolyse. Bij het onderzoek is de nadruk gelegd op het toepassen van het gasvormige deel van het ruwe reactieprodukt als voeding voor de pyrolyse reactor en bovendien op een zodanige procesvoering dat een pyrolyseprodukt ontstaat

7712952

waarvan de C_2 fractie slechts weinig ethaan bevat. Gevonden is dat ter bereiding van een pyrolyseprodukt waarvan de C_2 fractie in hoofdzaak uit etheen bestaat aan beide volgende eisen dient te worden voldaan. In de eerste plaats dient het koolwaterstoffen bevattende mengsel dat aan pyrolyse wordt onderworpen een laag gehalte aan gasvormige waterstof te bezitten. Een laag gehalte aan gasvormige waterstof van dit mengsel is noodzakelijk omdat meer ethaan wordt gevormd naarmate het te pyrolyseren mengsel meer waterstof bevat. Een laag gehalte aan gasvormige waterstof van het te pyrolyseren mengsel is verder om economische redenen van belang, daar de waterstof in het afvalgas van de pyrolyse installatie terecht komt en aldus verloren gaat of daaruit moet worden teruggewonnen, hetgeen hoge kosten met zich meebrengt. In de tweede plaats dient de pyrolyse bij lage druk te worden uitgevoerd. Lage druk bij het uitvoeren van de pyrolyse is noodzakelijk omdat naarmate de druk stijgt, de selectiviteit naar etheen afneemt, tenzij voor de praktijk onacceptabel grote hoeveelheden verdunningsmiddel worden toegepast om de koolwaterstofpartiaaldruk voldoende laag te houden. Uit het onderzoek is gebleken dat met het oog op een economisch verantwoorde bedrijfsvoering bovengenoemde kwalitatieve eisen als volgt kunnen worden gekwantificeerd. Aan de eis van een voldoende laag waterstofgehalte van het te pyrolyseren koolwaterstoffen bevattende mengsel kan worden voldaan door er bij de katalytische omzetting van het mengsel van koolmonoxyde en waterstof voor zorg te dragen dat meer dan 75 mol.% van de in het uitgangsmengsel aanwezige waterstof wordt omgezet. Aan de eis van een voldoende lage druk tijdens de pyrolyse wordt voldaan indien er voor wordt zorggedragen dat de gemiddelde druk over de reactor waarin de pyrolyse plaats vindt minder dan 6 bar bedraagt. Ter verhoging van de opbrengst aan etheen kan desgewenst het vloeibare deel van het ruwe koolwaterstoffen bevattende mengsel geheel of gedeeltelijk tezamen met het gasvormige deel aan de pyrolyse worden onderworpen.

7712952

De onderhavige octrooiaanvraag heeft derhalve betrekking op een werkwijze voor de bereiding van etheen uit een mengsel dat koolwaterstoffen bevat waarbij een mengsel van koolmonoxyde en waterstof katalytisch wordt omgezet tot een koolwaterstoffen bevattende mengsel waarbij er voor wordt zorggedragen dat meer dan 75 mol.% van de in het uitgangsmengsel aanwezige waterstof wordt omgezet en waarbij van het aldus verkregen ruwe reactieprodukt ten minste het gasvormige deel door pyrolyse wordt omgezet tot een produkt dat etheen bevat waarbij de gemiddelde druk over de reactor waarin de pyrolyse wordt uitgevoerd minder dan 6 bar bedraagt.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt uitgegaan van een mengsel van koolmonoxyde en waterstof. Een dergelijk mengsel kan, zoals reeds werd opgemerkt, zeer geschikt worden bereid door stoomvergassing bij hoge temperatuur van een koolstofhoudend materiaal. Voorbeelden van dergelijke materialen zijn bruinkool, anthraciet, cokes, ruwe aardolie en fracties daarvan, alsmede oliën gewonnen uit teerzand en bitumineuze leisteen. Bij de werkwijze volgens de uitvinding maakt men bij voorkeur gebruik van een mengsel van koolmonoxyde en waterstof dat is verkregen door stoomvergassing van steenkool bij hoge temperatuur. Tijdens de stoomvergassing wordt de voeding in fijnverdeelde vorm met stoom en zuurstof of lucht, desgewenst verrijkt met zuurstof, omgezet in een gasmengsel dat o.a. waterstof, koolmonoxide, kooldioxyde, stikstof en water bevat. De stoomvergassing wordt bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur tussen 1000 en 2000°C en een druk tussen 10 en 50 bar. Om uit het bij de stoomvergassing verkregen gas dat zich op een temperatuur boven 1000°C bevindt, verontreinigingen zoals as, koolstofhoudend materiaal en zwavelwaterstof te kunnen verwijderen dient dit eerst te worden gekoeld tot een temperatuur tussen 100 en 200°C. Deze koeling kan zeer geschikt plaatsvinden in een ketel waarin met behulp van de afval-

7712952

warmte stoom wordt opgewekt. Door wassen met water kan het gekoeld gas van vrijwel alle vaste bestanddelen worden bevrijd. Na deze wassing waarbij de temperatuur van het gas is gedaald tot 20-80°C wordt het gas verder gezuiverd door
5 verwijdering van zwavelwaterstof en kooldioxyde. Dit kan zeer geschikt plaatsvinden met behulp van het ADIP-proces of het SULFINOL-proces.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt een mengsel van koolmonoxyde en waterstof katalytisch gecon-
10 verteerd tot een koolwaterstoffen bevattend mengsel. Geschikte katalysatoren voor dit doel zijn in de literatuur bekend als Fischer-Tropsch katalysatoren. Dergelijke katalysatoren bevatten veelal een of meer metalen uit de ijzergroep of ruthenium tezamen met een of meer promotoren ter ver-
15 hoging van de activiteit en/of selectiviteit en soms een dragermateriaal zoals kiezelguhr. Zij kunnen worden bereid door precipitatie, door smelten en door impregnatie. De bereiding van de katalysatoren die een of meer metalen uit de ijzergroep bevatten, door impregnatie, vindt plaats,
20 door een poreuze drager te impregneren met een of meer waterige oplossingen van zouten van metalen van de ijzergroep en eventueel van promotoren, gevolgd door drogen en calcineren van de compositie. Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt bij voorkeur een ijzer- of cobalt katalysator toegepast, in het bijzonder een dergelijke katalysator welke door impregnatie is bereid. Zeer geschikte Fischer-Tropsch katalysatoren voor toepassing volgens de uitvinding zijn de door impregnatie bereide katalysatoren volgens de Nederlandse octrooiaanvraag No. 7612460. De
25 betreffende katalysatoren bevatten per 100 gew.delen drager 10-75 gew.delen van een of meer metalen uit de ijzergroep tezamen met een of meer promotoren in een hoeveelheid van 1-50% van de hoeveelheid op de katalysator aanwezige metalen uit de ijzergroep welke katalysatoren een zodanige specifieke gemiddelde poriëndiameter (p) van ten hoogste 10.000 nm en
30 een zodanige specifieke gemiddelde deeltjesdiameter (d) van
35

7712952

ten hoogste 5 mm bezitten, dat het quotient p/d meer dan 2 bedraagt (p in nm en d in mm). Eveneens zeer geschikt voor toepassing bij de werkwijze volgens de uitvinding zijn de Fischer-Tropsch katalysatoren volgens de Nederlandse octrooi-aanvraag No. 7708307 welke ruthenium en een of meer metalen uit de ijzergroep bevatten. Indien het bij de werkwijze volgens de uitvinding in de bedoeling ligt om een Fischer-Tropsch ijzerkatalysator toe te passen, kiest men bij voorkeur een ijzerkatalysator welke een promotorcombinatie bevat bestaande uit een alkalimetaal, een gemakkelijk reduceerbaar metaal zoals koper of zilver en eventueel een moeilijk reduceerbaar metaal zoals aluminium of zink. Een zeer geschikte ijzerkatalysator voor het onderhavige doel is een door impregnatie bereide katalysator welke ijzer, kalium en koper op silica als drager bevat. Indien het bij de werkwijze volgens de uitvinding in de bedoeling ligt om een Fischer-Tropsch cobaltkatalysator toe te passen, kiest men bij voorkeur een cobaltkatalysator welke een promotorcombinatie bevat bestaande uit een aardalkalimetaal en thorium, uranium of cerium. Een zeer geschikte cobaltkatalysator voor het onderhavige doel is een door impregnatie bereide katalysator welke cobalt, magnesium en thorium op silica als drager bevat. Andere zeer geschikte door impregnatie bereide Fischer-Tropsch cobaltkatalysatoren zijn katalysatoren welke naast cobalt, een van de elementen chroom, titaan, zirkoon en zink op silica als drager bevatten.

De werkwijze volgens de uitvinding is een tweestaps werkwijze waarbij in de eerste stap een mengsel van koolmonoxyde en waterstof wordt omgezet tot een koolwaterstoffen bevattend mengsel en waarbij in de tweede stap van het aldus verkregen ruwe reactieprodukt ten minste het gasvormige deel wordt omgezet naar een produkt waarvan de C_2 fractie in hoofdzaak uit etheen bestaat. De eerste stap van de werkwijze volgens de uitvinding wordt bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur van $200-350^{\circ}C$, een druk van 10-70 bar en een

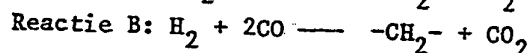
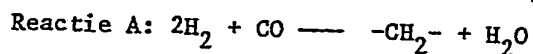
7712952

ruimtelijke doorvoersnelheid van 500-5000 en in het bij-
zonder van 500-2500 Nl gas/l katalysator/uur. Indien de
eerste stap van de werkwijze wordt uitgevoerd onder toe-
passing van een ijzerkatalysator bestaat bijzondere voor-
keur voor een reactietemperatuur van 250-325°C en een reactie-
druk van 20-50 bar en bij toepassing van een cobalt- of
nikkelkatalysator voor een reactietemperatuur van 220-300°C
en een reactiedruk van 10-35 bar. De eerste trap van de
werkwijze volgens de uitvinding kan zeer geschikt worden
uitgevoerd door de voeding in opwaartse of neerwaartse richting
door een verticaal opgestelde reactor te leiden waarin
zich een vast- of bewegend bed van de betreffende katalysator
bevindt. De eerste trap voor de werkwijze kan bijvoorbeeld
worden uitgevoerd in zogenaamde fixed bed operatie, in bunker flow
operatie of in ebulated bed operatie. Hierbij worden bij
voorkeur katalysatordeeltjes met een diameter tussen 1 en 5 mm
toegepast. Desgewenst kan de eerste trap van de werkwijze ook
worden uitgevoerd in fluidized bed operatie of onder toepassing
van een suspensie van de katalysator in een koolwaterstofolie.
Hierbij worden bij voorkeur katalysatordeeltjes met een
diameter tussen 10 en 150 micron toegepast.

Bij de eerste trap van de werkwijze wordt een ruw
reactieprodukt verkregen dat naast koolwaterstoffen en
zuurstofhoudende koolwaterstoffen o.a. water, kooldioxyde
en niet-geconverteerd koolmonoxyde en waterstof bevat. Van
dit ruwe reactieprodukt wordt ten minste het gasvormige
deel zonder zuivering toegepast als voeding voor de tweede
trap. Aan de eis dat het koolwaterstoffen bevattende mengsel
dat aan pyrolyse wordt onderworpen een voldoende laag gehalte
aan gasvormige waterstof bezit, wordt voldaan door ervoor
zorg te dragen dat meer dan 75 mol.% van de in het mengsel
van waterstof en koolmonoxyde dat als uitgangsmengsel wordt
toegepast aanwezige waterstof, wordt omgezet. De hoeveel-
heid waterstof welke bij de Fischer-Tropsch reactie wordt
omgezet wordt in hoofdzaak bepaald door de molaire verhouding
van waterstof en koolmonoxyde in het uitgangsmengsel alsmede

7712952

door de wijze waarop de Fischer-Tropsch reactie verloopt. In principe kan de vorming van koolwaterstoffen (eenvoudigheids-
halve voorgesteld als $-\text{CH}_2-$) uit koolmonoxyde en waterstof
volgens Fischer-Tropsch op twee manieren verlopen welke hier-
5 onder als reacties A en B worden aangeduid



Als regel verloopt de Fischer-Tropsch reactie, afhankelijk
van de toegepaste katalysator, gedeeltelijk volgens reactie A
10 en gedeeltelijk volgens reactie B. De mate waarin bij de
koolwaterstofsynthese volgens Fischer-Tropsch de reacties
A en B optreden is van katalysator tot katalysator verschillend
en kan voor een gegeven katalysator aan de hand van een een-
voudige proef worden vastgesteld. Is voor een gegeven kata-
15 lysator en gegeven reactiecondities het verloop van de reactie
eenmaal bekend, dan dient voor het uitvoeren van de eerste
stap van de werkwijze volgens de uitvinding onder toepassing van
deze katalysator en reactiecondities, een mengsel van kool-
monoxyde en waterstof te worden toegepast waarvan de H_2/CO
20 mol.verhouding zodanig is gekozen dat meer dan 75 mol.% van
de waterstof wordt geconverteerd.

De mengsels van koolmonoxyde en waterstof welke in aan-
merking komen om te worden toegepast als voeding voor de eerste
trap van de werkwijze volgens de uitvinding bezitten als
25 regel een H_2/CO mol.verhouding van minder dan 2. Indien een
mengsel van koolmonoxyde en waterstof beschikbaar is dat
niet de gewenste H_2/CO mol.verhouding bezit kan hierin ver-
andering worden gebracht door waterstof of koolmonoxyde
aan het mengsel toe te voegen. Een verhoging van het water-
30 stofgehalte van het mengsel ten koste van het koolmonoxyde-
gehalte kan ook zeer geschikt worden gerealiseerd door het
mengsel te onderwerpen aan de bekende watergasverschuivings-
reactie.

Een van de aantrekkelijke aspecten van de werkwijze volgens
35 de uitvinding is dat het gasvormige deel van het ruwe Fischer-Tropsch
product dat wordt toegepast als voeding voor de pyrolyse reactor

7712952

niet vooraf behoeft te worden gezuiverd. Een ander aantrekkelijk aspect van de werkwijze volgens de uitvinding is dat het gasvormige deel van het ruwe Fischer-Tropsch produkt zich reeds op verhoogde temperatuur bevindt zodat voor het opwarmen van dit produkt tot de pyrolysetemperatuur slechts betrekkelijk weinig warmte vereist is. Met het oog hierop wordt het gasvormige deel van het reactieprodukt uit de eerste stap bij voorkeur niet gekoeld. Een derde aantrekkelijk aspect van de werkwijze volgens de uitvinding is dat bij de Fischer-Tropsch reactie zoals uit de reactievergelijkingen A en B blijkt stoom en/of kooldioxyde als bijprodukten worden gevormd welke in het gasvormige deel van het ruwe reactieprodukt terecht komen. Zoals bekend wordt bij de commerciële bereiding van etheen door pyrolyse van lichte aardoliefracties stoom als verdunningsmiddel toegepast ter vermindering van de afzetting van kool in de reactor. Bij het onderzoek door Aanvraagster is gebleken dat behalve stoom ook kooldioxyde zeer geschikt is om te worden toegepast als verdunningsmiddel bij de pyrolyse van koolwaterstoffen ter bereiding van etheen. In de praktijk wordt bij de pyrolyse van lichte aardoliefracties ter bereiding van etheen bij voorkeur een molaire verhouding tussen te pyrolyseren koolwaterstoffen en verdunningsmiddel van minder dan 5 en in het bijzonder van minder dan 2 toegepast. Zoals uit de reactievergelijkingen A en B blijkt wordt in de eerste stap van de werkwijze volgens de uitvinding een hoeveelheid verdunningsmiddel ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) gevormd welke ruimschoots voldoende is om de pyrolyse in de tweede stap optimaal te bedrijven. Dit betekent dat bij de werkwijze volgens de uitvinding in de tweede stap geen verdunningsmiddel uit een externe bron behoeft te worden toegevoegd en verder dat de opwarming van het verdunningsmiddel tot de pyrolysetemperatuur slechts betrekkelijk weinig warmte vereist daar dit verdunningsmiddel zich reeds op verhoogde temperatuur bevindt.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt in de

7712952

eerste trap een koolwaterstoffen bevattend mengsel verkregen waarvan in elk geval het gasvormige deel wordt toegepast als voeding voor de tweede trap. Het vloeibare deel van het mengsel kan op verschillende manieren verder worden verwerkt. Zo kan men bijvoorbeeld het vloeibare produkt geheel of gedeeltelijk toepassen als grondstof voor de chemische industrie. Daar de koolwaterstoffen welke in het vloeibare produkt voorkomen in hoofdzaak bestaan uit onvertakte paraffinen kan men zeer geschikt een zware fractie van het vloeibare produkt toepassen als voeding voor een thermische kraakinstallatie ter bereiding van onvertakte olefinen. Een andere interessante toepassing van het vloeibare deel van het reactieprodukt ligt op het gebied van de benzinebereiding. Hierbij dient te worden opgemerkt dat het vloeibare produkt een zeer brede moleculairgewichts-distributie bezit en dat er nagenoeg geen aromaten is voorkomen. Dit betekent dat van dit mengsel slechts een deel bestaat uit koolwaterstoffen welke koken in het benzinetraject en bovendien dat dit deel een zeer laag octaangetal bezit. Ter bereiding van een geschikte motorbenzine uit dit produkt dient ten minste het octaangetal daarvan drastisch te worden verhoogd bijvoorbeeld door katalytisch reformeren. Met het oog op de toenemende behoefte aan motorbenzine met hoog octaangetal zou het veel aantrekkelijker zijn indien de mogelijkheid bestond het gehele vloeibare produkt van de Fischer-Tropsch reactie of tenminste belangrijk deel daarvan met inbegrip van componenten met een kookpunt gelegen boven het benzinetraject, om te zetten tot benzine met hoog octaangetal, bij voorkeur zonder toepassing van de kostbare katalytische reformering. Op dit punt kan met succes gebruik worden gemaakt van een recente ontwikkeling op het gebied van de katalyse. Gevonden is namelijk dat katalysatoren op basis van bepaalde kristallijne aluminosilicaatzeolieten alsmede op basis van bepaalde kristallijne ijzersilicaten activiteit bezitten om alifatische verbindingen met sterk uiteenlopende moleculairgewicht te converteren tot een produkt met hoog aromaatgehalte kokend

7712952

in het benzinetraject. Het betreft hier kristallijne aluminosilicaatzeolieten van het ZSM-5 type zoals ZSM-5, ZSM-11 en ZSM-12 resp. beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.702.886; 3.709.979 en 3.832.449, ZSM-35 en ZSM-38 resp.

5 beschreven in de Amerikaanse octrooiaanvragen 528.061 en 528.060, alsmede kristallijne ijzersilicaten beschreven in de Nederlandse octrooiaanvraag 7613957. Gebleken is dat bovengenoemde katalysatoren uitstekend geschikt zijn voor toepassing bij de bereiding van benzine met hoog aromaatgehalte uitgaande van het
10 vloeibare deel van het reactieproduct van de eerste trap van de werkwijze volgens de uitvinding of van fracties daarvan. De gasvormige bijprodukten welke bij deze omzetting verkregen worden kunnen desgewenst worden toegepast als voedingscomponent voor de pyrolyse reactor.

15 Behalve voor de bereiding van benzine of onvertakte olefinen kan van het vloeibare deel van het reactieproduct van de eerste trap van de werkwijze volgens de uitvinding of van fracties daarvan ook zeer geschikt gebruik worden gemaakt als voedingscomponent voor de pyrolyse reactor ter bereiding van etheen.

20 Indien bij de werkwijze volgens de uitvinding naast het gasvormige deel van het reactieproduct uit de eerste trap ook het vloeibare deel geheel of gedeeltelijk wordt toegepast als voeding voor de tweede trap wordt naast een hogere opbrengst aan etheen, een aromatisch bijproduct verkregen dat kan dienen als grondstof voor de winning van aromaten of dat kan worden toegepast
25 als benzinecomponent met hoog octaangetal.

De tweede trap van de werkwijze volgens de uitvinding wordt bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur van 600-900°C, een druk van 0,1-5 bar en een verblijftijd van minder dan 5 seconden.
30 Naarmate de voeding een lager moleculair gewicht bezit wordt bij voorkeur een hogere temperatuur en/of een langere verblijftijd toegepast.

De uitvinding wordt thans toegelicht aan de hand van het volgende voorbeeld.

VOORBEELD

35 Een mengsel van koolmonoxyde en waterstof met een H₂/CO mol.

7712952

5 verhouding van 0,45 werd bij een temperatuur van 280°C , een druk van 30 bar en een ruimtelijke doorvoersnelheid van $1000 \text{ l.l}^{-1} \cdot \text{uur}^{-1}$ in contact gebracht met een door impregnatie bereide ijzerkatalysator op alumina als drager. De conversies van CO en H_2 bedroegen resp. 75 en 90%. De selectiviteiten naar C_3^+ en C_5^+ bedroegen resp. 88 en 75%. Van het aldus verkregen produkt werd in de eerste experiment het bij 30 bar en kamertemperatuur gasvormige deel en in een tweede experiment zowel dit gasvormige deel als het vloeibare deel 10. aan pyrolyse onderworpen. Beide pyrolyse experimenten werden uitgevoerd bij een temperatuur van 680°C , een druk van 1 bar en een verblijftijd van 1-2 seconden. De resultaten van beide experimenten zijn vermeld in onderstande tabellen.

Experiment 1

Tabel A
Gassamenstelling

| | <u>Voeding</u> | <u>Product</u> |
|----------------|----------------|----------------|
| H_2 | 6,7 | 6,2 |
| CO | 29,2 | 24,5 |
| CO_2 | 57,9 | 57,4 |
| C_1 | 2,8 | 6,9 |
| ethaan | 0,6 | 0,9 |
| etheen | 0,7 | 3,3 |
| C_3 | 1,3 | 0,7 |
| C_4 | 0,7 | - |
| C_5 | 0,3 | - |
| C_6^+ | 0,3 | - |

77 12 952

Tabel B

Koolwaterstofconversie

| | Voeding, g.l. ⁻¹ .uur ⁻¹ | Produkt, g.l. ⁻¹ .uur ⁻¹ |
|-----------------------------|--|--|
| C ₁ | 50 | 105 |
| ethaan | 19 | 26 |
| etheen | 22 | 91 |
| C ₃ | 64 | 29 |
| C ₄ | 41 | - |
| C ₅ ⁺ | 27 | - |
| C ₆ | 28 | - |

Experiment 2

Tabel C

Koolwaterstofconversie

| | Voeding, g.l. ⁻¹ .uur ⁻¹ | Produkt, g.l. ⁻¹ .uur ⁻¹ |
|-----------------------------|--|--|
| C ₁ | 50 | 204 |
| ethaan | 19 | 16 |
| etheen | 22 | 196 |
| C ₃ | 64 | 8 |
| C ₄ | 41 | 8 |
| C ₅ ⁺ | 393 | 98 |

7712952

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de bereiding van etheen uit een mengsel dat koolwaterstoffen bevat, met het kenmerk, dat een mengsel van koolmonoxyde en waterstof katalytisch wordt omgezet tot een mengsel dat koolwaterstoffen bevat waarbij er voor wordt
5 zorggedragen dat meer dan 75 mol.% van de in het uitgangsmengsel aanwezige waterstof wordt omgezet en dat van het aldus verkregen ruwe reactieprodukt ten minste het gasvormige deel door pyrolyse wordt omgezet tot een produkt dat etheen bevat waarbij de gemiddelde druk over de reactor waarin de
10 pyrolyse wordt uitgevoerde minder dan 6 bar bedraagt.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het mengsel van koolmonoxyde en waterstof is verkregen door stoomvergassing van steenkool bij hoge temperatuur.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat
15 de omzetting van het mengsel van koolmonoxyde en waterstof wordt uitgevoerd onder toepassing van een katalysator welke ijzer of cobalt bevat, en bij voorkeur is bereid door impregnatie.
4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de omzetting van het mengsel van koolmonoxyde en waterstof
20 wordt uitgevoerd onder toepassing van een door impregnatie bereide katalysator welke per 100 gew.delen drager 10-75 gew.delen van een of meer metalen uit de ijzergroep bevat tezamen met een of meer promotoren in een hoeveelheid van 1-50% van de hoeveelheid op de katalysator aanwezige metalen uit de ijzergroep, welke
25 katalysatoren een zodanige specifieke gemiddelde poriëndiameter (p) van ten hoogste 10.000 nm en een zodanige specifieke gemiddelde deeltjesdiameter (d) van ten hoogste 5 mm bezitten, dat het quotient p/d meer dan 2 bedraagt (p in nm en d in mm).
5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk,
30 dat de omzetting van het mengsel van koolmonoxyde en waterstof wordt uitgevoerd onder toepassing van een ijzerkatalysator welke een promotorcombinatie bevat bestaande uit een alkalimetaal, een

7712952

gemakkelijk reduceerbaar metaal zoals koper of zilver en eventueel een moeilijk reduceerbaar metaal zoals aluminium of zink en bij voorkeur een door impregnatie bereide katalysator welke ijzer, kalium en koper op silica als drager bevat.

5 6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de omzetting van het mengsel van koolmonoxyde en waterstof wordt uitgevoerd onder toepassing van een cobaltkatalysator welke een promotorcombinatie bevat bestaande uit een aardalkali-metaal en thorium, uranium of cerium en bij voorkeur een door
10 impregnatie bereide katalysator welke cobalt, magnesium en thorium op silica als drager bevat.

7. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de omzetting van het mengsel van koolmonoxyde en waterstof wordt uitgevoerd onder toepassing van een katalysator welke
15 naast cobalt, een van de elementen chroom, titaan, zirkoon en zink op silica als drager bevat.

8. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de omzetting van het mengsel van koolmonoxyde en waterstof wordt uitgevoerd onder toepassing van een katalysator welke ruthenium
20 en een of meer metalen uit de ijzergroep bevat.

9. Werkwijze volgens een der conclusie 1-8, met het kenmerk, dat de omzetting van het mengsel van koolmonoxyde en waterstof bevattend mengsel wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 200-350°C, en druk van 10-70 bar en een ruimtelijke doorvoer-
25 snelheid van 500-5000 en bij voorkeur van 500-2500 Nl gas/ 1 katalysator/uur.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de omzetting van het mengsel van koolmonoxyde en waterstof tot een koolwaterstoffen bevattend mengsel wordt uitgevoerd hetzij
30 onder toepassing van een ijzerkatalysator bij een temperatuur van 250-350°C en een druk van 20-50 bar, hetzij onder toepassing van een cobaltkatalysator bij een temperatuur van 220-300°C en een druk van 10-35 bar.

7712952

11. Werkwijze volgens een der conclusies 1-10, met het kenmerk, dat het mengsel van koolmonoxyde en waterstof een H_2/CO mol. verhouding bezit van minder dan 2.
- 5 12. Werkwijze volgens een der conclusies 1-11, met het kenmerk, dat de pyrolyse wordt uitgevoerd bij een temperatuur van $600-900^{\circ}C$, en druk van 0,1-5 bar en een verblijftijd van minder dan 5 seconden.
- 10 13. Werkwijze volgens een der conclusies 1-12, met het kenmerk, dat het vloeibare deel van het ruwe reactieprodukt uit de eerste stap van de werkwijze ten minste voor een deel wordt toegepast als voedingscomponent voor de pyrolyse reactor ter bereiding van etheen.
- 15 14. Werkwijze volgens een der conclusies 1-13, met het kenmerk, dat het vloeibaar deel van het ruwe reactieprodukt uit de eerste stap van de werkwijzen ten minste voor een deel wordt toegepast ter bereiding van benzine.
- 20 15. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat de benzinebereiding plaats vindt door het vloeibare deel van het ruwe reactieprodukt uit de eerste stap van de werkwijze geheel of gedeeltelijk onder aromatiseringscondities in contact te brengen met een katalysator op basis van een kristallijn alumino-silicaatzeoliet van het ZSM-5 type of met een katalysator op basis van een kristallijn ijzersilicaat volgens de Nederlandse octrooi-aanvraag 7613957.
- 25 16. Werkwijze volgens een der conclusies 1-15, met het kenmerk, dat een zware fractie van het vloeibare deel van het ruwe reactieprodukt uit de eerste stap van de werkwijze wordt toegepast als voeding voor een thermische kraakinstallatie ter bereiding van onvertakte olefinen.
- 30 17. Werkwijze voor de bereiding van etheen, in hoofdzaak zoals in het voorafgaande beschreven en in het bijzonder onder verwijzing naar het Voorbeeld.
18. Etheen bereid volgens een werkwijze zoals beschreven in conclusie 17.

7712952